



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07135023 A**(43) Date of publication of application: **23.05.95**

(51) Int. Cl.

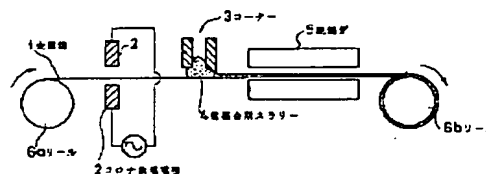
H01M 10/38**H01M 4/64**(21) Application number: **05282744**(22) Date of filing: **11.11.93**(71) Applicant: **SONY CORP**(72) Inventor:
NAKAJIMA KAORU
AKASHI HIROYUKI
KITAMURA KENICHI

(54) MANUFACTURE OF BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress deterioration of a charge/discharge capacity and a load characteristic by performing corona discharge treatment in a collector surface prior to applying electrode compound slurry.

CONSTITUTION: Metal foil 1 for positive or negative electrode collectors is supplied from a reel 6a. In a corona discharge electrode 2, a surface of the metal foil 1 supplied from the reel 6a is corona discharge treated. A corona discharge is performed in ordinary moisture at an ordinary temperature. In a coater 3, electrode compound slurry 4 is applied by a fixed thickness to the corona processed surface of the metal foil 1, to make the foil pass through a drying furnace 5. A solvent in the slurry 4 is removed to dry the slurry. Thereafter, the foil 1 is wound to a reel 6b. The electrode compound slurry is concretely a mixture of carbon, poly fluoride vinylidene and N-methyl pyrrolidone. By an active ion kind generated by a discharge, a contamination layer left on a surface layer is removed, and a polarity group of $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, etc., is created in the surface. A binder is nitrile butadiene rubber and the like.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-135023

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/38				
4/64	A			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-282744

(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 中島 薫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 北村 健一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

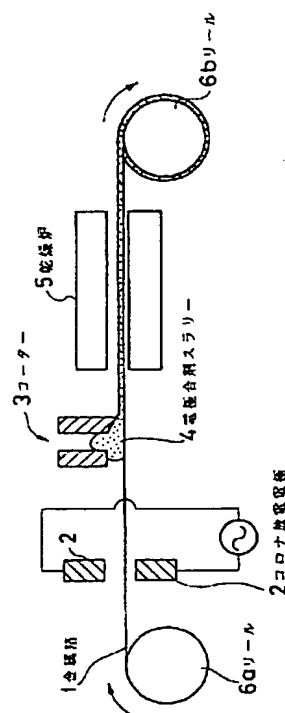
(74) 代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54) 【発明の名称】 電池の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる電池の製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 金属箔1よりなる集電体に電極合剤スラリー4を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行う方法である。



本発明電池の製造方法の一実施例

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属箔よりなる集電体に電極合剤スラリーを塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、

塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うことを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばリチウムイオン二次電池の製造に適用して好適な電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、リチウムイオン二次電池の製造に際しては、正極用または負極用の集電体に、電極活物質を含んだ塗料をなんら前処理せずに塗っていた。

【0003】しかしながら、この製造方法により作製した集電体においては、図 6 のモデル図に示すように、集電体 2 7 と活物質 2 6 の接着性が悪く、高温保存中や、繰り返し充放電使用中に接着界面で自然剥離が生じ、放電容量の劣化や負荷特性の悪化を来すといった問題があった。

【0004】本発明はこのような課題に鑑みてなされたものであり、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる電池の製造方法を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の電池の製造方法は、例えば図 1 に示すように、金属箔 1 よりなる集電体に電極合剤スラリー 4 を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うものである。

【0006】

【作用】本発明の電池の製造方法によれば、金属箔 1 よりなる集電体に電極合剤スラリー 4 を塗布した後に乾燥して製造する電池の製造方法において、塗布に先行して、集電体表面にコロナ放電処理を行うことにより、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。

【0007】

カーボン（粒径 20 μm ）	90 重量部
ポリフッ化ビニリデン（分子量 150000）	10 重量部
N-メチルピロリドン	90 重量部

これらを混合したものをドクターブレードにて金属箔に塗布した。

【0012】次に、金属箔のコロナ放電処理により、活物質と金属箔の接着性がいかに改善されるかについて検討した。本例で用いたコロナ放電処理装置は、磁気テープのベースフィルムの表面処理や一般的に印刷しにくいプラスチック表面の印刷前の処理に使われているものと

*【実施例】以下、本発明電池の製造方法の一実施例について図 1～図 5 を参照しながら説明しよう。

【0008】図 1 は、本例電池の製造方法の工程をモデル的に示したものである。ここで 1 は、正極または負極の集電体として用いるための金属箔であり、この金属箔 1 はリール 6 a から供給される。供給速度は 20 cm/s とした。また 2 は、コロナ放電電極を示すものであり、リール 6 a から供給された金属箔 1 の表面をコロナ放電処理するものである。コロナ放電は常温常湿下で行った。このコロナ処理は、同一の金属表面に対して 3 回繰り返して行った。また 3 は、コーターであり、コロナ処理された金属箔 1 の表面に電極合剤スラリー 4 を一定の厚さに塗布するものである。この塗布された金属箔 1 は、次に乾燥炉 5 を通過することにより、合剤スラリー 5 中の溶媒が除去され、スラリーが乾燥する。この後、金属箔 1 はリール 6 b に巻きとられる。

【0009】本例で用いたコロナ放電処理装置（春日電機製 HFS S-103）の電気系統は、概略次の通りである（図 2 参照）。コロナ放電電極 2 間のギャップは 5 mm とした。このコロナ放電電極 2 間の電位差は、40 kV のものを使用した。また、高周波電源 7 としては、30 kHz のものを用いた。コロナ放電電極 2 の片側または両方に誘電体被膜を設置した。誘導体被膜は、電極 2 間の電気容量と併せて、コロナ放電に適したインピーダンス誘電率を持つものを用いた。具体的には、セラミック、シリコンなどを用いた。アース部分は、連続処理のために、ロール型に設定した。

【0010】また、電極ギャップ間に流れる電流を実測するのは困難なので、1 次側高周波電源の消費（投入）電力で表すことにする。実施例の照射量を消費電力で表すと 2400 kW/m² であり、このときの照射時間は 1 回通過するのに 0.05 秒であった。照射量範囲としては、300 kW/m² ～ 8000 kW/m² が適当である。300 kW/m² 以下だと十分な化学変化が生じない。一方、8000 kW/m² 以上の照射量は、現実的に大電流を得るのが難しいからである。

【0011】本例で用いた電極合剤スラリーは、活物質（または活物質担持体粒子）、バインダー、及びバインダーの溶剤との混合物である。具体的には、以下の組成によるものである。

* 40

同じものであり、放電によって発生した活性なイオン種により表面層に残っている汚染層を取り除いたり、表面に -COOH、>C=O、-OH などのような極性基を生成することができる。

【0013】電池に用いる電極集電体となる金属箔（Cu、Al、Ni など）表面は、圧延時の冷却や摩擦低減のために、圧延油が用いられるが、これは、図 3 に示す

ように、金属表面と強く結合している部分12以外に可流動性の油分11や、もっと弱く存在する汚れ10が表面を覆っていると考えられる。

【0014】11及び10は、いわゆるweak boundary layerといわれ、接着強度を弱くするものとして、害になるものである。12は、金属表面に強く結合しているが、油の残基であるため表面エネルギーが低く、これは大きい接着強度を得ようとする場合に害となるものである。11は、有機溶剤によって洗浄されたり、アニールの熱によって揮発されたりして除くことができるが、10は、常に、汚染源としてどこからともなく発生するものである。

【0015】コロナ放電処理は、イオン化した雰囲気的作用により、10のような弱境界層を構成する分子を分解するので揮発離散させる。また、12の層にも作用して、 $-COOH$ 、 $>C=O$ 、 $-OH$ のような極性基を生*

*成させる。

【0016】このような表面変化は、表面張力の増大や、塗れの角度の減少という形で観測される。実際、我々の行った実験の結果を表1にまとめた。表1の塗れの角度（水の接触角）は、純水のそれを用いた。また、固体の表面張力は、Zismanの方法によって臨界表面張力として評価した。

【0017】表1からわかるように、銅箔及びアルミニウム箔とも同様な結果が得られた。すなわち、両金属箔とも、コロナ処理をした場合は、しない場合に比べて水の接触角は小さくなり、臨界表面張力は大きくなっている。この結果からコロナ処理をすることにより、金属表面の接着能力が改善されたことが推測できる。

【0018】

【表1】

	水の接触角	臨界表面張力 τ_c (dyne/cm)
銅箔（未処理）	49°	24
銅箔（コロナ処理）	11°	57
アルミニウム箔（未処理）	53°	24
アルミニウム箔（コロナ処理）	23°	45

【0019】さらに、金属箔表面に対する化学的作用の証拠については、X線光電子分光法（ESCA）で検討した。その結果、O1s/C1sを比較すると、コロナ処理したものは、しないものに比べO1s/C1sの値が大きくなっており、前述したように酸化に基づく、 $-COOH$ 、 $>C=O$ 、 $-OH$ などのような極性基が生成しているものと推測される。

【0020】次に、接着強度に対する効果を評価するため、コロナ処理をした銅箔に負極合剤スラリーを塗布し、乾燥後、ピール強度を測定した。また、比較のため未処理のものについてもピール強度を測定した。

【0021】ピール強度試験は、JIS K6854「接着剤の剥離接着強さ試験方法」に基づいて、図4に示すような工程により行った。

【0022】まず、ピール強度測定用のサンプルを用意する。すなわち、コロナ処理をした銅箔、またはコロナ処理していない銅箔に負極合剤スラリーを塗布し乾燥したものである（図4A参照）。

【0023】次に、このサンプルの電極合剤15側に接着テープ16を貼り付ける（図4B参照）。

【0024】次に、このサンプルのうち、接着テープ1

6が貼り付いていない部分を切り落とし、サンプルの幅をテープの幅と同じにする（図4C参照）。

【0025】次に、このサンプルテープを治具に固定しながら、接着テープ16を引っ張ることにより接着面の剥がれる強さを測定する（図4D参照）。ここで、強さの測定はストレインゲージにより行った。

【0026】接着強度に対する効果を評価するため、さらに、もう1つの方法により検討した。すなわち、コロナ処理した銅箔に負極合剤スラリーを塗布し、乾燥後、電解液に浸せきする。温度条件は60℃に保ち、3カ月経過した後に塗膜の剥離状態を目視により観察した。

【0027】ピール試験の結果、及び電解液浸せき試験の結果は、表2に示すとおりである。表2からわかるように、コロナ処理したものは、しないものに比べて、ピール強度は20gr/mmから30gr/mmと高くなっている。また、電解液浸せき試験では、コロナ処理したものについては塗膜剥離は観察されなかった。これらの結果からも、コロナ処理により、接着力が改善したことがわかる。

【0028】

【表2】

	ピール強度	電解液浸せき後塗膜剥離 (60℃×3ヶ月)
コロナ未処理	20gr/mm	一部あり
コロナ処理	30gr/mm	なし

【0029】次に、上述したコロナ処理をした金属箔を用いて電池を作製し、そのサイクル特性を調べた。その結果は、図5に示すとおりである。図からもわかるように、コロナ処理したものは処理をしなかったものに比べ、Energy Densityが高く、ちなみに、繰り返し回数100回においては、コロナ処理したものが85%であるのに対して、処理していないものは83%であった。この結果より、コロナ処理による接着能力の向上がサイクル特性の向上につながったものと思われる。

【0030】なお、電極合剤スラリーに配合したバインダーは、ニトリルブタジエンラバー（NBR）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ四フッ化エチレンに代えても同様な効果が得られた。また、電極粒子は、グラファイト、ピッチコークスカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボン、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代えても効果は同様であった。

【0031】以上のことから、本例によれば、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化をきわめて小さく抑えることができる。また、高温（例えば60℃）下に長期放置するような厳しい条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。また、電池組立工程中における塗膜の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【0032】なお、本発明は上述の実施例に限らず本発

明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、繰り返し充放電の使用において、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化をきわめて小さく抑えることができる。また、高温下に長期放置するような厳しい条件下においても、充放電容量の劣化や負荷特性の劣化を小さく抑えることができる。また、電池組立工程中における塗膜の落下がなくなり、作業性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の製造方法の一実施例を示す構成図である。

【図2】本例に用いたコロナ処理機の概略図である。

【図3】金属箔表面の付着物のモデル図である。

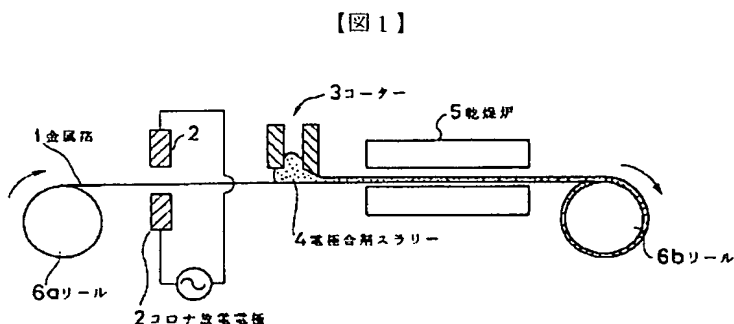
【図4】本例で用いたピール強度試験の工程を示す説明図である。

【図5】本例で作製した電池のサイクル特性を示す説明図である。

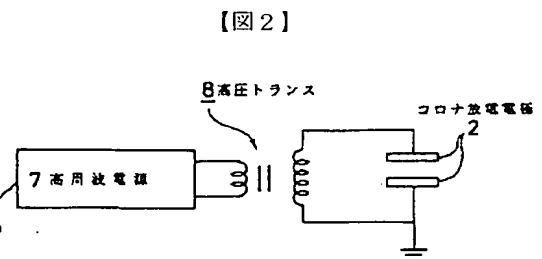
【図6】集電体からの活物質の剥離のモデル図である。

【符号の説明】

- 1 金属箔
- 2 コロナ放電電極
- 3 コーター
- 4 電極合剤スラリー
- 5 乾燥炉
- 6a、6b リール

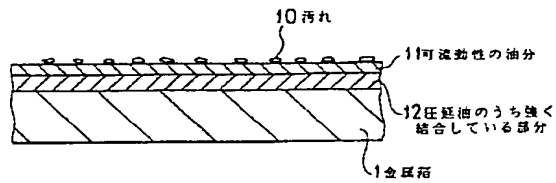


本発明電池の製造方法の一実施例



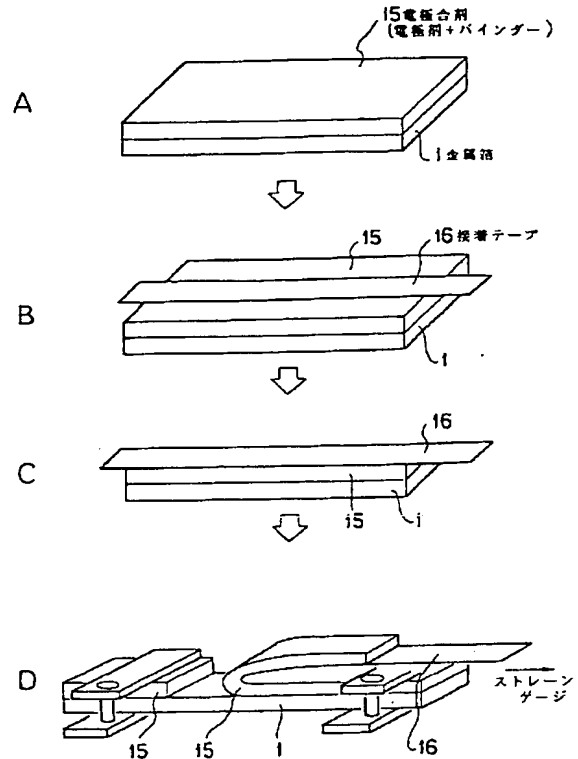
本例に用いたコロナ処理機の概略図

【図3】



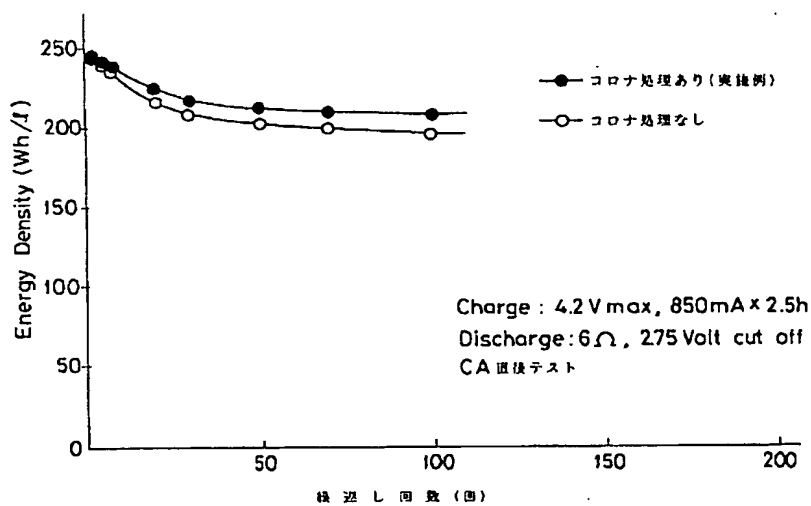
金属箔表面の付着物のモデル図

【図4】



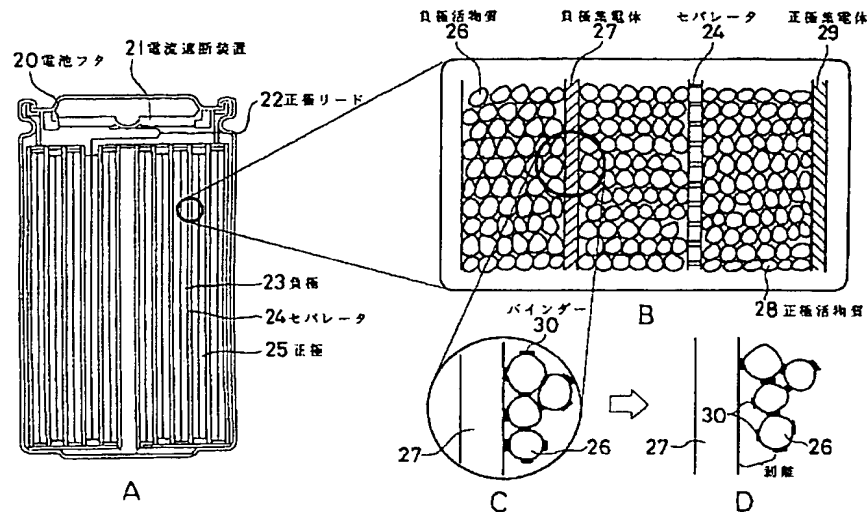
本例で用いたピール強度試験の工程

【図5】



本例で作製した電池のサイクル特性

【図6】



集電体からの活物質の剥離のモデル図

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】11及び10は、いわゆるweak boundary layer (弱境界層) といわれ、接着強度を弱くするものとして、害になるものである。12は、金属表面に強く結合しているが、油の残基であるため表面エネルギーが低く、これは大きい接着強度を得ようとする場合に害となるものである。11は、有機溶剤によって洗浄されたり、アニール熱によって揮発されたりして除くことができるが、10は、常に、汚染源としてどこからともなく発生するものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】なお、電極合剤スラリーに配合したバインダーは、ニトリルブタジエンラバー (NBR)、スチレンブタジエンラバー (SBR)、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM)、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ四フッ化エチレンおよびこれらのブレンドポリマーに代えても同様な効果が得られた。また、電極粒子は、グラファイト、ピッチコークスカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボン、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代えても効果は同様であった。